

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03218885  
PUBLICATION DATE : 26-09-91

APPLICATION DATE : 24-01-90  
APPLICATION NUMBER : 02012454

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : NAKATSUGAWA TOMOMI;

INT.CL. : B41M 5/00 C09D 11/00 D21H 19/38

TITLE : INK JET RECORDING MEDIUM

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance the preservability of a recording image, to especially reduce the deterioration thereof due to indoor discoloration and to enhance image density by providing a layer containing amorphous magnesium carbonate on a support.

CONSTITUTION: The ink receiving layer of an ink jet recording medium is constituted of amorphous magnesium carbonate, a binder and other additives. As the binder, for example, a water-soluble polymer such as polyvinyl alcohol, starch, oxidized starch, cationic starch, casein, carboxy methyl cellulose, gelatin, hydroxy ethyl cellulose or an acrylic resin and one or more kind of a water- dispersible polymer such as SBR latex or a polyvinyl acetate emulsion are mixed before use. The pref. use ratio of pigment and the binder is within the range of 10/1-1/4 on a wt. basis. Additives such as a dye fixing agent (water resistance imparting agent), a fluorescent brightener, a surfactant, a defoaming agent, a pH controller, a fungicide, an ultraviolet absorber, an oxidation inhibitor, a dispersant or a viscosity reducing agent may be contained in the ink receiving layer if necessary.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-218885

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

B 41 M 5/00  
C 09 D 11/00  
D 21 H 19/38

識別記号

P S Z

庁内整理番号

B 8305-2H  
6917-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)9月26日

7003-4L D 21 H 1/22

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑰ 特 願 平2-12454

⑱ 出 願 平2(1990)1月24日

⑲ 発 明 者 白 鳥 貴 裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑲ 発 明 者 坂 本 守 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑲ 発 明 者 中 津 川 智 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

8月 糸田 著

1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に無定形炭酸マグネシウムを含有する層を設けたことを特徴とするインクジェット記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録に好適に用いられる記録媒体に関する。

(従来の技術)

従来、インク受容層を有するインクジェット記録媒体としては、特開昭56-148585号公報に記載されている様に、インク吸収性を有する基紙上に多孔質無機顔料を用いてインク受容層を設けたコート紙が用いられている。

かかるコート層を形成する多孔質無機顔料としては、例えば、特開昭56-185690号公報

に開示されているシリカが発色性に優れた顔料として挙げられる。その他にも炭酸カルシウム、アルミナ等、多数例示可能である。

(発明が解決しようとしている問題点)

上記従来例では、画像濃度の高い鮮明な画像を得る目的で、例えば、特開昭56-185690号公報に開示されている比表面積の大きいシリカを用いると、記録染料の経時変色が起こり易く、室内の壁に貼っておく等の通常の環境下に置いておくだけで記録画像の劣化が生じるという問題がある。逆に、比表面積の小さい炭酸カルシウム、カオリン、タルク等の顔料を用いると上述した室内変色は抑制されるが、得られる画像濃度は低く鮮明な画像が得られないという問題が生じる。

即ち、室内変色を抑制することと高い画像濃度を得ることとは相反する問題であり、従来技術では解決し得ない問題であった。

従って本発明の目的は、記録画像の保存性、特に室内変色による劣化が少なく、且つ画像濃度の高い記録媒体、とりわけインクジェット用に好適

な記録媒体を提供することである。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、支持体上に無定形炭酸マグネシウムを含有する層を設けたことを特徴とするインクジェット記録媒体である。

(作 用)

本発明者等の知見によれば、記録画像の室内変色は一般のPPC用紙等のノンコート紙には発生しないコート紙特有の問題であり、且つ室内変色は紫外光、可視光の照射による染料の褪色とは本質的に異なり、上記光の存在が無くとも発生する。

又、本発明者等の別の知見によれば、室内変色は染料、顔料及び酸化性ガスの相互作用の存在下における染料の酸化分解により生じるものと考えられる。従って用いる顔料の比表面積が大きい程、酸化分解反応が促進されるものと考えれば、顔料の比表面積が大きいコート紙程、室内変色の度合いが大きいことが説明される。

はコート層形成時に活性表面が他の形状の炭酸マグネシウムよりも有効に使われていると考えられる。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明で使用する支持体としては、好ましくはインク吸収性を有する基紙であるが、特にこれに限定されるものではなく、例えば、ポリエステル製の高分子フィルムであってもよい。以下に好ましい実施形態である支持体がインク吸収性を有する基紙である場合について説明する。

本発明における無定形炭酸マグネシウムとは、例えば、特開昭54-57000号公報に開示されている様な方法によって得られる炭酸マグネシウムであって、それらの平均粒子径としては、 $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が大きすぎると粉落ちの問題が発生し、一方、逆に小さすぎるとインク吸収性が低下するので好ましくない。尚、これらの平均粒子径

一方、画像濃度の点からみるとコート層の表面近くに染料が吸着する活性表面が多い程、画像濃度は大きくなる。

従って前記従来例では画像濃度を満足し、室内変色も起きないというインクジェット用コート紙或いはコート層を有するインクジェット用記録媒体は得られなかった。

本発明では、インク受容層の形成に無定形炭酸マグネシウムを用いることにより、小さい比表面積の顔料で十分な画像濃度を与えることが判明した。この無定形炭酸マグネシウムの作用は十分明かになってはいないが、単位面積当りの染料吸着量が無定形炭酸マグネシウムにおいては、例えば、シリカよりも大きく、且つ無定形炭酸マグネシウムを使用することによって、通常の板状或いは柱状に凝集した塩基性炭酸マグネシウムと比べ、コート層形成時のパッキング状態が密になっており、同じインク浸透速度で比べた場合の染料捕捉がコート層のより表面近くで行われる結果であると考えられる。即ち無定形炭酸マグネシウム

はコールカウンター法によって得られる値であり、個数分布の累積値で50%となるものの粒径を意味する。

又、比表面積についてはBET法によって得られる値で、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $170\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものをを用いることが特に好ましい。比表面積が小さすぎると画像濃度が大きくならない。又、比表面積が大きすぎても耐室内変色性が低下する。

又、本発明で使用する無定形炭酸マグネシウムは、インクジェット記録媒体で通常使用されているシリカ等の無機顔料よりもBET比表面積が小さいが、有効に作用する比表面積はシリカ等よりも大きいものと思われる。尚、シリカは一般に高い値のBET比表面積を有するものが多く、その為画像濃度は高くなるが、耐室内変色性は逆に悪くなる傾向がある。

又、本発明では本発明の目的達成を妨げない範囲において、前記無定形炭酸マグネシウムに加えて従来一般に使用されている他の無機顔料や有機顔料を併用することも出来る。例えば、無機顔料

### 特開平 3-218885 (3)

としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等が挙げられる。又、無定形以外の炭酸マグネシウムも混合可能である。有機顔料としては尿素樹脂等が挙げられ、使用割合は重量比で無定形炭酸マグネシウム／無機又は有機顔料の硬で混合比が 9／1～1／5 の範囲が好ましい。9／1 以上では、混合する主な目的は画像濃度の向上であるが、無定形炭酸マグネシウム単独時よりも大幅に向上せず、1／5 以下では画像濃度は無定形炭酸マグネシウム単独時よりも向上するが、室内変色が悪くなる傾向にあるので混合の効果がなくなる。

本発明のインクジェット記録媒体のインク受容層は、前記した無定形炭酸マグネシウム及びバインダー、その他の添加剤によって構成される。

本発明で用いることの出来るバインダーとしては、例えば、従来公知のポリビニルアルコール、澱粉、酸化澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース、アクリル系樹脂等の水溶性

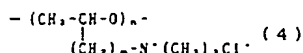
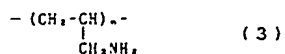
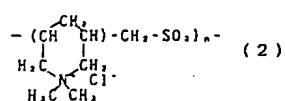
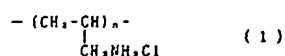
高分子及び SBR ラテックス、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等の水分散型高分子の 1 種又は 2 種以上が混合して用いられる。

本発明において、顔料とバインダーとの好適な使用割合は、重量比で顔料／バインダー（P／B）が 10／1～1／4 の範囲内、より好適には 6／1～1／1 の範囲内であり、1／4 よりバインダー量が多いとインク受容層の持つインク吸収性が低下し、一方、10／1 より顔料が多いとインク受容層の粉落ちが激しくなり、好ましくない。

更に本発明においては、インク受容層に必要な応じて染料固着剤（耐水化剤）、蛍光増白剤、界面活性剤、消泡剤、pH 調整剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散剤、減粘剤等の添加剤を含有させてもよい。これらの添加剤については従来公知の化合物から目的に応じて任意に選択すればよい。

添加剤の一例として染料固着剤について説明すると、下記の様な染料固着剤を併用することに

よって形成された画像の耐水性を向上させることが出来る。



上記例は単なる例示であって、本発明はこれらに限定されるものではない。又、染料固着剤はインクジェット記録に使用される染料によっても耐水化効果が異なるので記録に使用される染料との組合せについても十分考慮することが望ましい。

本発明の記録媒体を調製するに当っては、前記の如き顔料、バインダー、その他の添加剤を含む

水系塗工液を、公知の方法、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、サイズプレス法等により基材表面に塗工する。その後、例えば、熱風乾燥炉、熱ドラム等を用いて乾燥し本発明の記録媒体が得られる。

更にインク受容層表面を平滑化する為、或いはインク受容層の表面強度を上げる為にスーパーカレンダー処理を施してもよい。

インク受容層の顔料塗工量としては顔料の総量として 0.2～50 g／㎡、より好ましくは 0.2～20 g／㎡ の範囲内である。但し塗工量が少ない場合には基材の一部が表面に露出していてもよい。又、塗工量が 0.2 g／㎡ に満たない場合には、インク受容層を設けなかった場合に比べて染料の発色性の点で効果がなく、一方、50 g／㎡ を越えて設けた場合にはコート層の粉落ちが発生し好ましくない。又、記録媒体の好適な塗工量は記録媒体の断面方向の最大厚みで表した場合に、0.5 乃至 10 μm である。ここで言う最大

## 特開平3-218885(4)

厚みとは記録媒体の断面におけるインク受容層の深さ方向の厚さの最大値である。

以上説明した記録媒体にインクジェット記録を行う場合のインクそれ自体は、公知のものが何等問題なく使用可能である。又、記録剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素に代表される水溶性染料が使用可能であり、通常のインクジェット記録用のものであれば特に制限なく使用することが出来る。

この様な水溶性染料は、従来のインク中において一般には約0.1～20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。

本発明に用いる水系インクに使用する溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤と混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。

前記の記録媒体に上記のインクを付与して記録

を行う為の方法は、好ましくはインクジェット記録方法であり、該方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である記録媒体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよい。

特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することが出来る。

### (実施例)

次に、参考例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

#### 参考例（無定形炭酸マグネシウムの調製）

特開昭54-57000号公報を参照して、先ず、塩化マグネシウムと炭酸ナトリウムの水溶液とを70℃の温度に保ち、3時間以上攪拌反応を行い120℃の温度で1時間以上加熱乾燥させて

正炭酸マグネシウムを合成した。

続いて上記の正炭酸マグネシウム30部に対して水70部を添加し、温度を60乃至70℃に保ち2時間以上攪拌反応を行い、120℃の温度で1時間以上加熱乾燥させて無定形炭酸マグネシウムを合成し、試料Aとした。

尚、正炭酸マグネシウムから無定形炭酸マグネシウムへ変化したことは、X線回折、元素分析及び示差熱分析の結果より確認した。この無定形炭酸マグネシウムのBET比表面積は40㎡/gであり、又、平均粒子径は1μmであった。

#### 実施例1

無定形炭酸マグネシウム（試料A）20部、水80部、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.4部を混合し、パワーホモジナイザーにて30分間以上分散させ、次いでポリビニルアルコール（クラレ製、PVA117）を固形分で14部含まれている水溶液を上記無定形炭酸マグネシウム分散液と混合攪拌して塗工液を調製した。

上記塗工液を市販のPETフィルムに乾燥塗工

量で20g/㎡になる様にバーコーターにて塗布及び乾燥して本発明の記録媒体を得た。

#### 実施例2

実施例1で調製した塗工液を、支持体としての市販の上質紙（山陽国策パルプ製、銀頂）上に乾燥塗工量基準で15g/㎡となる割合でバーコーターで塗布及び乾燥して本発明の記録媒体を得た。

#### 実施例3

実施例1で使用した無定形炭酸マグネシウム20部のうちの6部を、アルミナ（住友化学工業製、AKP-G、γ-アルミナ、一次粒子径0.05μm、BET比表面積140㎡/g）に置き換えて、他は実施例1と同様に作成した塗工液を、支持体としての市販の上質紙（山陽国策パルプ製、銀頂）上に、乾燥塗工量基準で15g/㎡となる割合でバーコーターで塗布及び乾燥して本発明の記録媒体を得た。

#### 実施例4

実施例1で使用した塗工液に、更に2部のジメ

特開平3-218885(5)

チルアリルアンモニウムクロライド二酸化硫黄共重合体(PAS-A-120L、日東紡製)を加え、他は実施例3と同様にして本発明の記録媒体を得た。

比較例1

実施例1で使用した無定形炭酸マグネシウム(試料A)の代わりに、板状に粒子が凝集した増基性炭酸マグネシウム(旭硝子製、AM-50、BET比表面積32㎡/g、平均粒子径9.8μm)20部を使用し、他は実施例3と同様にして比較例の記録媒体を得た。

上記の記録媒体のインクジェット記録適性は、1mmに16本の割合のノズル間隔で128本のノズルを備え、熱エネルギーの作用によりインク滴を吐出させるインクジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分有するインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクによりインクジェット記録を行い評価した。

インク組成

染料 5部

ジエチレングリコール 20部

水 78部

染料

Y: C.I.ダイレクトイエロー86

M: C.I.アシッドレッド35

C: C.I.ダイレクトブルー199

Bk: C.I.フードブラック2

評価は次に示す項目について行った。

(1) 画像濃度

上記のインクジェットプリンターを用いてベタ印字した印字物のブラック(Bk)の画像濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を用いて評価した。

(2) 室内保存性

上記(1)で得た印字物をオフィスの北側向きの窓の外側に貼って1ヶ月間及び3ヶ月間放置した。印字直後(放置前)の画像の色度と放置後の画像の色度との差( $\Delta E^*_{ab}$ )を求め室内保存性の評価とし、その結果を第1表に示した。

尚、印字物を貼り出した場所は1年中直接日光

や雨にさらされることはなく、又、空気の流通があることが確認されている。

という顕著な効果を奏する。

第1表

記録媒体	画像濃度 O D (Bk)	室内保存性	
		1ヶ月後 $\Delta E^*_{ab}$	3ヶ月後 $\Delta E^*_{ab}$
実施例1	1.42	1.9	4.2
実施例2	1.40	1.9	4.3
実施例3	1.45	2.0	4.5
実施例4	1.40	1.9	4.1
比較例1	1.13	2.0	4.6

(発明の効果)

以上の如き本発明の記録媒体は、インクジェット用記録媒体として優れており、特に

(1) 画像濃度が高く且つ鮮明な画像を形成することが出来る。

(2) 上記(1)を満足し、同時に数ヶ月間直接日光の当たらない屋内に放置しておいても画像変色が発生しない。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉田 勝広

